

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-205188

(43)Date of publication of application : 09.09.1987

(51)Int.Cl.

C09K 19/04

A61K 7/00

A61K 47/00

(21)Application number : 61-047698

(71)Applicant : POLA CHEM IND INC

(22)Date of filing : 05.03.1986

(72)Inventor : SAGIYA HIROMICHI
OCHIAI MICHIO
NAGAI MASAYOSHI

(54) LIQUID CRYSTAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A liquid crystal composition, containing a small amount of a nonionic surfactant containing a specific monoether of diglycerol and/or triglycerol in high purity in an aqueous phase, having good safety for the human body and temperature stability and useful for dosage forms of cosmetics, etc.

CONSTITUTION: A composition obtained by containing (B) $\geq 0.1\text{wt}\%$, preferably $0.1\text{W}10\text{wt}\%$ nonionic surfactant containing $\geq 90\text{wt}\%$ concentration of a contained monoether, e.g. triglycerol mono-2-octyldodecanate, etc., of diglycerol and/or triglycerol with a 12W24C saturated or unsaturated aliphatic alcohol or 16W24C α -branched monohydric alcohol, e.g. isopalmitic acid, etc., in (A) an aqueous phase containing, as necessary, a water-soluble component, e.g. hyaluronic acid, etc.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-205188

⑪ Int. Cl.⁴C 09 K 19/04
A 61 K 7/00
47/00

識別記号

3 1 4

庁内整理番号

6516-4H
7306-4C
H-6742-4C

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 液晶組成物

⑮ 特 願 昭61-47698

⑯ 出 願 昭61(1986)3月5日

⑰ 発 明 者 鷲 谷 広 道 横浜市神奈川区高島台27番地1 ポーラ化成工業株式会社
横浜研究所内⑱ 発 明 者 落 合 道 夫 横浜市神奈川区高島台27番地1 ポーラ化成工業株式会社
横浜研究所内⑲ 発 明 者 永 井 昌 義 横浜市神奈川区高島台27番地1 ポーラ化成工業株式会社
横浜研究所内⑳ 出 願 人 ポーラ化成工業株式会 静岡市弥生町648番地
社

明 細 書

1. 発明の名称

液晶組成物

2. 特許請求の範囲

- 1) 場合により水溶性成分を含む水相中に、ジグリセリン及び／またはトリグリセリンと炭素数12～24の飽和または不飽和脂肪酸もしくは炭素数16～24の α -分岐脂肪酸とのモノエステルの含有濃度が界面活性剤全重量%中90重量%以上である非イオン性界面活性剤を0.1重量%以上含有せしめたことを特徴とする液晶組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ジグリセリンまたはトリグリセリンの高級脂肪酸モノエステルを水系中に含有せしめて得られる液晶組成物に関するものである。また、本発明において「液晶組成物」とは、液晶溶液、液晶分散溶液などの偏光プリズム下で光学的異方性を示すものを意味し、外観は青色透明から半透明までの状態を呈している。従つてラメラ液晶分

散系なども含まれるものである。

一般的に、液晶溶液は界面活性剤水溶液系で得られ、界面活性剤の親水性-親油性バランス(以下、HLBと略)を整えることによつて、高濃度から低濃度までの広い範囲にわたつて形成されることが知られている。尚、ここでHLBの調整を図るに際しては、例えばイオン性界面活性剤の場合には、対イオンの種類を変えたり、電解質を添加することにより、また非イオン性界面活性剤の場合には、親水基鎖の長さを調節することによつて行なわれていた。

しかしながら、非イオン性界面活性剤を用いて液晶溶液を調製する場合には、HLBを調整したとしても多量の界面活性剤量例えば界面活性剤濃度として10重量%以上を含有させないと実用面で有用な安定性に優れた液晶溶液が形成し得なかつた。従つて、液晶剤型はこれまでレシチンに代表されるような両性型界面活性剤やジアルキルジメチルアンモニウムクロライドやソジウムジ-2-エチルヘキシルスルホサクシネートのような

イオン性界面活性剤によつて調製されるのが通常であつた。

ところが、化粧品や医薬品においては、これらの剤型を利用する際に、系中における溶存状態がPHや電解質による影響を受け難い点から、非イオン界面活性剤を用いることが最も望ましいと考えられてきた。しかし、非イオン界面活性剤は相対的に皮膚に対する刺激が低く、人体に対する安全性は良好な方であるとしても、やはり液晶溶液を形成させるため10重量%以上の界面活性剤量を使用することは、安全性上決して好ましいものとは言い難かつた。

そこで、本発明者らは、前記の問題に鑑み、低濃度でも液晶状態を形成し化粧品や医薬品の剤型としても用いることもできる非イオン性界面活性剤について鋭意研究したところ、特定のモノエステル型非イオン界面活性剤が上述の目的を達成し得る、しかも温度安定性の上でも極めて優れていることを見出し、斯る知見に基づき本発明の完成に至つた。

リグリセリンの高級脂肪酸モノエステルを主成分として本発明に係る非イオン界面活性剤が構成されるが、その場合においても、本発明の液晶組成物を良好に形成させるには、やはりHLBの調整が一つのポイントとなる。その具体的な手法としては、通常の混合法(高HLBモノエステル+低HLBモノエステル)を用いても良いし、モノエステル中の親水鎖長と親油鎖長をコントロールする方法などが挙げられる。後者の場合には、一般的に親油性の強い長鎖高級脂肪酸を多く用いる場合には、グリセリンの重合度を高くし、逆に親油性の弱い短鎖高級脂肪酸を多く用いる場合には、グリセリンの重合度を低くすることが良好な結果を与える。例えば、アラキドン酸やベヘン酸を用いた場合にはトリグリセリンの比率を多くし、ラウリル酸やミリスチン酸を用いた際にはジグリセリンの比率を高める等である。

次に、本発明の液晶組成物中の非イオン界面活性剤の含有量としては、0.1重量%以上好ましくは0.1~10重量%の範囲である。更に詳しく述

すなわち、本発明は、場合により水溶性成分を含む水相中に、ジグリセリン及び/またはトリグリセリンと炭素数12~24の飽和または不飽和脂肪酸もしくは炭素数16~24の α -分岐脂肪酸とのモノエステルの含有濃度が界面活性剤全重量%中90重量%以上である非イオン性界面活性剤を0.1重量%以上含有せしめたことを特徴とする液晶組成物に関するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で適用される非イオン界面活性剤中に含有されるモノエステルを形成する高級脂肪酸としては、炭素数12~24の飽和又は不飽和脂肪酸例えばラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ホホバ脂肪酸などや、炭素数16~24の α -分岐脂肪酸例えば慣用名としてのイソパルミチン酸、イソステアリン酸、イソアラキニン酸、イソリグノセリン酸などが挙げられる。

上記に示した様なジグリセリン及び/またはト

べるならば、液晶組成物は0.1~3重量%の範囲では液晶分散溶液の状態で存在し、1重量%以上では液晶溶液の状態を呈する。

ここで、非イオン界面活性剤の含有量が1重量%以下では、どんなにHLBを調整しても液晶溶液を得ることは困難となる。一方、液晶溶液を形成させるための非イオン界面活性剤の含有量の上限については何ら制限的なものは存在しないが、化粧品や医薬品への利用を考えると10重量%以下に留めることが好ましい。また、この液晶溶液を水又は水溶性溶媒例えばエタノール、プロパノール等のアルコール類やプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類などの単独乃至は混合溶液で希釈すると液晶分散溶液へと移行する。

また、非イオン界面活性剤の含有量が1重量%以下になると通常は液晶分散溶液が得られる。しかし、ラメラ液晶の形成に適したHLB範囲からHLBがずれると、液晶分散溶液が形成されるための最低界面活性剤量は増加する。このような場

合には1~3重量%の界面活性剤含有量下においても、液晶分散の青色半透明溶液が得られる。さらにHLBがずれて、液晶分散溶液を形成するための最低界面活性剤量が3重量%以上となると、液晶分散溶液は白濁してしまいエマルジョンとの差がなくなってしまう。

一方、非イオン界面活性剤の含有量が0.1重量%以下でも、液晶分散溶液は得られるが安定性面からみて、医薬品や化粧品としての機能は期待できない。

但し、上記何れの場合にあつても、非イオン界面活性剤中の前記特定のジグリセリンモノエステルもしくはトリグリセリンモノエステルは、単独または混合系で全界面活性剤重量中90重量%以上含有していることが重要である。90重量%より少ない含有率では、安定な液晶溶液乃至は液晶分散溶液は得られない。

ここで、斯る少量の含有量下においても液晶組成物を形成し得るジグリセリンモノエステルまたはトリグリセリンモノエステルを高純度に含有す

リセリン脂肪酸モノエステルの含有率が90重量%以上の界面活性剤を得たものである。尚、この高純度のトリグリセリンを得るには、エビハロヒドリンとアシルアルコールとを、アルカリ存在下反応を行ない、ジアシルグリセリルエーテルを合成した後、有機または無機の過酸化物質や四酸化オスニウムや過マンガン酸塩等の金属酸化物で酸化し、その後分子蒸留で精製した。

以下に、本発明に係るジグリセリンまたはトリグリセリン脂肪酸モノエステルを説明するため、合成例を示しておく。

合成例1. トリグリセリンモノオレエート

トリグリセリン24g(0.1モル)をビリジン100mlに溶解し、オレイン酸クロライド30g(0.1モル)を徐々に加える。一夜放置後、酢酸エチル250mlで抽出し、1N塩酸、飽和炭酸水素ナトリウムで洗浄し、溶媒を除去する。シリカゲルカラムクロマトを行ない、クロロホルム/メタノール=95/5(V/V)での留出部分を集め、トリグリセリンモノオレエートを25g得た。

る非イオン界面活性剤は、従来入手することができなかつた。すなわち、液晶組成物における液晶相を界面活性剤量の低濃度範囲下まで広げるための条件として、ポリグリセリン鎖の分布の少ない界面活性剤を用いる必要があつた。しかし、従来のポリグリセリン脂肪酸エステル系界面活性剤は、通常重合度や異性体による分離困難なポリグリセリンと脂肪酸とをアルカリ触媒下でエステル化して合成する為、各種重合度のポリグリセリンのモノ、ジ、トリ各エステルを含有する複雑なエステル混合物となつてしまい、これより分子蒸留やカラムクロマトグラフィー等の方法により、ジグリセリン脂肪酸モノエステルやトリグリセリン脂肪酸モノエステルだけを高純度に得ることが困難であつたからである。そこで、本発明者はこれまで行なわれていたポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化反応を用いず、ジグリセリンや合成された高純度のトリグリセリンを用い、これを脂肪酸とエステル化した後、上述に示した方法等によつて分離することにより、ジグリセリンまたはトリグ

合成例2. トリグリセリンモノ-2-オクタルドデカネート

合成例1のオレイン酸クロライドのかわりに2-オクタルドデカン酸クロライド32gを用い、合成例1と同様に合成を行ないトリグリセリンモノ-2-オクタルドデカネート22gを得た。

合成例3. ジグリセリンモノラウレート

合成例1のオレイン酸クロライドのかわりにラウリン酸クロライド22g、トリグリセリンのかわりにジグリセリン16.5gを用い、合成例1と同様に合成を行ないジグリセリンモノラウレート18gを得た。

本発明の液晶組成物は、そのまま各種水溶性成分例えばヒアルロン酸等の水溶性ムコ多糖類、アスコルビン酸(塩)等の水溶性ビタミン類、アミノ酸類、その他PCAソーダ、アルコール、多価アルコールなどを含有させることによりモイストヤーローションとして化粧品への応用ができる。この場合、液晶組成物はそのラメラ構造により、水を適度に保持し、潤いのある肌を保つのに有効

である。また、液晶組成物中に顔料類を分散させることによりメークアップ化粧料としての利用も可能である。さらに、液晶組成物中に各種脂溶性物質をも取り込み得る。

本発明に係る非イオン界面活性剤が、従来法によるジグリセリンやトリグリセリンを中心とするポリグリセリンの脂肪酸エステルはW/O用乳化剤であつたという常識を覆えし、水溶性乃至は水易分散性であり、しかも少量の含有量下でも液晶を形成し得るということは予期せざることであつた。これは前述のように従来法のポリグリセリン脂肪酸エステル系界面活性剤が、グリセリンの付加モル数が分布をもつていたり、モノ、ジ、トリエステルの混合物のため水に不溶であつたからである。従つて、従来法のジグリセリンまたはトリグリセリン系脂肪酸エステルの場合にも、これを界面活性剤として用いた系は、ことごとく親油性の乳化剤としてW/O型エマルジョンの安定化剤としてのみ利用されているのが現状であつた。

一方、親水性を増すためグリセリンの重合度を

晶形成能を評価するため、前記配合例1で得られたトリグリセリンモノオレエートと、比較品として市販のグリセリンモノオレエート及びデカグリセリンモノオレエートとを用いて、液晶形成力を比較した。方法としては、上記それぞれの界面活性剤を水中に0.5重量%、3重量%、5重量%、10重量%、^{20重量%}含有させた時の液晶形成状態を評価した。その結果を表-1に示す。

表-1 液晶形成力

含有量(wt%) 界面活性剤	0.5	3	5	10	20
トリグリセリンモノオレエート	○	△	△	△	△
グリセリンモノオレエート	×	×	×	×	×
デカグリセリンモノオレエート	×	×	×	×	△

○：液晶分散溶液 △：液晶溶液 ×：なし

表-1の結果に示された如く、本発明に係る界面活性剤は、市販の比較品界面活性剤に比べて少量でしかも優れた液晶形成力を有していることが

上げたヘキサグリセリン、オクタグリセリン乃至はデカグリセリンの脂肪酸エステルも市販される様になつたが、何れも少量の界面活性剤濃度では液晶系を与えることはできないものであつた。何故ならば、これらは何れも未重合のグリセリンのエステル化物を含んでいるためと、ポリグリセリンのジまたはトリエステルが含まれているため水不溶物が存在してしまうからであつた。

更に、全てのポリグリセリン脂肪酸エステルについて、そのモノエステル含有量を高めたからと言つて、本発明の目的を達することはできない。即ち、非イオン界面活性剤中におけるグリセリン成分は、エチレンオキサイド成分に比べて水酸基が多く、親水性がそれだけ強い。このため、グリセリン成分の1モル付加がHLBに与える影響が非常に大きい。グリセリン脂肪酸モノエステルは親油性が強く、逆にテトラグリセリン脂肪酸モノエステル以上になると親水性が強く、これらは何れも液晶系を与えるには不適となる。

ここで、本発明に係る非イオン界面活性剤の液

証明された。

以下に実施例を示す。

実施例1

ジグリセリンモノ-2-ヘキシルデカネート1.5gとトリグリセリンモノオレエート0.5gをグリセリン3g、エタノール5gを含む水溶液98gに加え、青色半透明の液晶溶液を得た。

実施例2

ジグリセリンモノラウレート0.4gとトリグリセリンモノラウレート1.6gに水97.5gを加えた後、アスコルビン酸リン酸マグネシウム0.5gを加え攪拌し、青色半透明の液晶溶液を得た。

実施例3

トリグリセリンモノホホバ脂肪酸エステル0.2gとジグリセリンモノラウレート0.1gに水99.7gを加えて攪拌し、青色半透明の液晶分散溶液を得た。

実施例4 モイスチャーローション

トリグリセリンモノ-2-オクタリドデカネート1.4gとジグリセリンモノパルミテート1.6g

を70℃に加熱した。これに、プロピレングリコール5g、グルコース0.1g、グリシン0.1g、ヒアルロン酸ナトリウム0.2gを含んだ70℃の水相96.7gを添加し、液晶分散の半透明溶液を得た。これを冷却しながら香料0.3gを添加し、さらに冷却するとパール状の青色半透明の分散溶液となった。

特許出願人 ポーラ化成工業株式会社